

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181097  
 (43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int. Cl. C30B 29/38  
 C30B 25/02

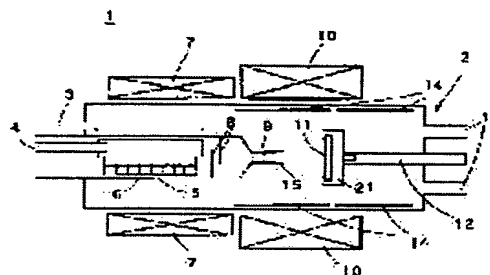
(21)Application number : 11-364153 (71)Applicant : NEC CORP  
 (22)Date of filing : 22.12.1999 (72)Inventor : USUI AKIRA  
 SUNAKAWA HARUO  
 KURODA NAOTAKA

## (54) VAPOR GROWTH APPARATUS OF NITRIDE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vapor growth apparatus where gallium nitride crystal hardly having defects vapor-grows at a high speed.

SOLUTION: This vapor growth apparatus for gallium nitride is assembled as follows: at least two tubes 3 for introducing nitrogen hydride are placed on the end face circumference of the upstream part of a horizontal reactor 2; a reactant gas-introducing tube 4 for feeding a reactant gas for producing a gallium compound by reaction with metallic gallium 16 is connected to a gallium compound-producing part 5 internally having a gallium source placed in the horizontal reactor 2 the central part of the end face; a substrate holder 12 on which a substrate for growing gallium nitride crystal is installed in such a way as to confront the blow-off part 9 of the part 5 is placed; and inside-protecting tubes 14 are installed at least on the inner surface of the reactor on the downstream side of the blow-off part 9 of the part 5 in the reactor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3553583
[Date of registration]	14. 05. 2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

【物件名】

資料第 4 号

【添付書類】



203

資料第4号

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181097

(P 2001-181097A)

(43) 公開日 平成13年 7 月 3 日 (2001.7.3)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

フィコード (参考)

C30B 29/38

C30B 29/38

Z 4G077

25/02

25/02

Z

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-364153

(22) 出願日 平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 雅井 彰

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 砂川 晴夫

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100091971

弁理士 米澤 明

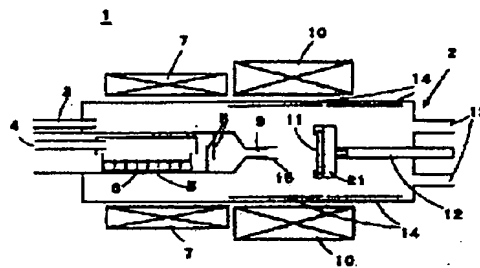
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物の気相成長装置

(57) 【要約】

【課題】 欠陥が少ない窒化ガリウム結晶を高速で気相成長する気相成長装置に関するものである。

【解決手段】 横型反応管 2 の上流部の端面の円周上に少なくとも 2 個の窒素の水素化合物導入管 3 を配置し、該端面の中央部には横型反応管内に設けたガリウム源を内部に有するガリウム化合物生成部 5 に、金属ガリウム 16 との反応でガリウム化合物を生成する反応気体を供給する反応気体導入管を結合し、ガリウム化合物生成部の吹き出し部に対向して窒化ガリウム結晶成長用の基板を取り付けた基板ホルダー 12 を配置し、少なくとも反応管内のガリウム化合物生成部の吹き出し部 9 の下流側の反応管の内面に内面保護管 14 を設けた窒化ガリウムの気相成長装置。



(2)

特開 2001-181097

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素の水素化合物と III族元素のハロゲン化合物により窒化物結晶の成長を行う反応管と、前記窒素の水素化合物を反応管内に供給する水素化合物導入管と、前記反応管内に設けられ、前記 III族元素の塩化物を生成し反応管内に供給するIII族元素のハロゲン化合物生成手段とを有する窒化物の気相成長装置において、前記水素化合物導入管の反応管内での開口端部を、前記 II族元素のハロゲン化合物生成手段の吹き出し部より上流に配置し、かつ、基板ホルダーに保持された窒化物結晶成長用の基板を前記 III族元素のハロゲン化合物生成手段の吹き出し部に対向するように配置したことを特徴とする窒化物の気相成長装置。

【請求項2】 前記水素化合物導入管の開口端部を金属源の加熱手段より上流、又は反応管の端面に配置したことを特徴とする請求項1記載の窒化物の気相成長装置。

【請求項3】 前記水素化合物導入管を複数設けたことを特徴とする請求項1又は2記載の窒化物の気相成長装置。

【請求項4】 前記 III族元素のハロゲン化合物生成手段の吹き出し部の断面積は、先端に向かうにしたがって小さくなることを特徴とする請求項1ないし3にいずれかに記載の窒化物の気相成長装置。

【請求項5】 前記吹き出し部の断面積を反応管の内部の断面積の5〜30%とすることを特徴とする請求項4記載の窒化物の気相成長装置。

【請求項6】 前記 III族元素のハロゲン化合物生成手段の吹き出し部を複数に分枝し、前記基板ホルダーに取り付けた多数枚の基板を前記吹き出し部に対向するように配置したことを特徴とする請求項1ないし5にいずれかに記載の窒化物の気相成長装置。

【請求項7】 前記反応管内に、金属源を内部に有するIII族元素のハロゲン化合物生成手段を複数設け、前記基板ホルダーに取り付けた多数枚の基板を前記III族元素のハロゲン化合物生成手段の吹き出し部に対向するように配置したことを特徴とする請求項1ないし5にいずれかに記載の窒化物の気相成長装置。

【請求項8】 金属源を収容した金属源ポートに、溶融状態の金属の表面積を拡大するとともに、溶融金属が連通する連通口を有する仕切り板を設けたことを特徴とする請求項1ないし7にいずれかに記載の窒化物の気相成長装置。

【請求項9】 基板保持具及び基板覆いが炭素材料、もしくは炭化ケイ素を被覆した耐熱性材料であることを特徴とする請求項1ないし8にいずれかに記載の窒化物の気相成長装置。

【請求項10】 少なくとも窒素の水素化合物と III族元素のハロゲン化合物が混合され、加熱される反応管の内壁に内面保護管を設けたことを特徴とする請求項1ないし9にいずれかに記載の窒化物の気相成長装置。

【請求項11】 III族元素のハロゲン化合物生成手段の吹き出し部には、着脱自在な先端保護管が取り付けられていることを特徴とする請求項1ないし10にいずれかに記載の窒化物の気相成長装置。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれかに記載の窒化ガリウムの気相成長装置を用い、結晶基板上に形成した $Al_xGa_{1-x}N$  ( $1 \leq x \leq 1$ ) の表面の一部にマスクを設け、マスクの開口部から基板面に平行な横方向成長 (ELO成長) を行うことを特徴とする窒化物の気相成長装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、窒化物の気相成長装置に関し、とくに数百 $\mu m$ の厚膜成長を高速で、かつ均一性良く気相成長させ、欠陥の少ない結晶が得られる気相成長装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 窒化物系 I II-V 族化合物半導体結晶は、紫外から緑色の発光素子、レーザ素子用の材料、高耐圧・高周波用電子デバイス用材料として注目を受けている。これらのデバイス構造を作製する場合には、基板として窒化ガリウムの単結晶を用いることが好ましいが、バルク窒化ガリウム結晶を、GaP、GaAsのような他の化合物半導体結晶のように融液等から形成することは非常に困難なために、これまで、有機金属気相成長法 (MOVPE) やハイドライド気相成長法 (HVP E) 等の気相成長法を用いて、サファイアなどのヘテロ基板上に数 $\mu m$ 〜数百 $\mu m$ の窒化ガリウム結晶を予め成長させて、これを基板として、この上にデバイス構造を作製する試みがなされてきた。

【0003】 サファイア基板などの異種の基板を用いた場合には、サファイア基板と窒化ガリウムの格子定数の差により単結晶形成が困難であるという問題を有しており、一つの解決策として、サファイア基板上にAlN、またはGaN低温バッファ層を形成した後に、高温で窒化ガリウムを成長する二段階成長が行われている。しかしながら、得られる窒化ガリウム単結晶には、サファイア基板と窒化ガリウムの格子定数および熱膨張係数の差に起因して、多くの貫通転位が存在しており、発光素子の特性、信頼性を高めていく上で、転位密度を低減することが極めて重要である。

【0004】 窒化ガリウム単結晶の転位密度を低減する方法として、本出願人は、二段階成長によって形成した窒化ガリウム単結晶の表面の一部に二酸化ケイ素のマスクを設けてELO成長 (epitaxial lateral overgrowth) を行うことにより、高速で高品質のものを得る方法を提案している。

【0005】 ELO成長では、マスク上の横方向成長により、基板からの貫通転位はエピタキシャル層中に伝播することなくマスクに沿って折れ曲がったものとなる。

(3)

特開2001-181097

3

このため、窒化ガリウムをELO成長により厚膜成長させると上部の窒化ガリウムの転位密度は下部の窒化ガリウムに比較して2〜3桁程度減少し、格子欠陥の少ない高品質な結晶を得ることができる。特に、成長速度の大きいHVPE法でELO成長を行った場合には、高品質の窒化ガリウム結晶を短い時間で得ることができる。

【0006】従来のHVPE法を用いる気相成長装置を図8に示す。気相成長装置81の反応管82内に、基板88を保持する基板ホルダー89と、アンモニアを導入する水素化物導入管83と、反応気体の導入管84からのガスとガリウム源88との反応によりガリウム化合物を生成するガリウム化合物生成管85が配置され、反応管82の外側にはガリウム源86を加熱する第1の加熱手段87、基板を加熱する第2の加熱手段810が配置されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、HVPE法では、目的とする基板上に均一性、再現性に優れた単結晶成長を行うことは容易ではなかった。例えば、窒化ガリウムは、HVPE法においては、 $\text{NH}_3 + \text{GaCl} \rightarrow \text{GaN} + \text{H}_2 + \text{HCl}$ なる反応で生成するが、 $\text{NH}_3$ と $\text{GaCl}$ との混合が十分に行われず、また熱的に活性化された $\text{NH}_3$ が基板上に供給されない、膜厚の成長速度が小さく、また、成長装置内において分布が生じると、得られる窒化ガリウムの膜厚が不均一となるという問題があった。またHVPE法による窒化ガリウム等の窒化物結晶の気相成長装置では、気体として供給する窒素の水素化物の反応管内での分布が不均一となり、さらに反応管内で生成されるIII族元素の窒化物の生成量の変動等により効率的な成長反応が起こらないという問題があった。

【0008】一般には、窒化物を成長させる基板以外にも窒化物の成長が起こるため、析出物の応力により反応管や基板ホルダーが破損することがあった。原料気体の供給管の吹き出し口に窒化物が析出が生じた場合、原料気体の流れに悪影響を与え、均一な成長が困難となっていた。また、析出は基板の側面や基板保持部の裏面にも生じるため、析出物による応力で成長した結晶全体にクラックを生じることもあった。本発明の目的は、こうした課題を解決し、均質な窒化物の単結晶を安定して成長させる窒化物の気相成長装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、窒素の水素化物とIII族元素の窒化物により窒化物結晶の成長を行う反応管と、窒素の水素化物を反応管内に供給する水素化物導入管と、反応管内でIII族元素の窒化物を生成し反応管内に供給するIII族元素の窒化物生成管とを有する窒化物の気相成長装置において、水素化物導入管の導入口をIII族元素の窒化物生成管内の金属源より上流に配置し、かつ、基板ホルダーに保持された窒化物結晶成長

4

用の基板をIII族元素の窒化物生成管の吹き出し部に対向して配置したことを特徴とする。

【0010】本発明では、水素化物導入管の導入口をIII族元素の窒化物生成管内の金属源より上流に配置することで、窒化物の水素化物が反応管全体に拡散するようになる。さらに金属源を加熱する加熱手段によって反応管の上流から窒素の水素化物の活性化を促進することができる。このような反応管内において、窒化物結晶成長用の基板を有する基板ホルダーを前記III族元素の窒化物生成管の吹き出し部に対向して配置することで、窒素の水素化物とIII族元素の窒化物の混合が良くなり均一性が向上し、結晶の組成比(stoichiometry)が保たれることで結晶性が向上する。

【0011】水素化物導入管の導入口の位置は窒素の水素化物とIII族元素の窒化物との混合領域から遠いことが望ましく、金属源より上流、加熱手段より上流又は反応管の端面に配置することが考えられる。少なくとも金属源より上流に配置すれば、反応管のほぼ全体に拡散させることができ、さらに金属源の加熱手段により窒素の水素化物の活性化を促すことができる。さらに水素化物導入管を複数設けることで、反応管内の窒素の水素化物の拡散をより均一化させることが可能となる。

【0012】また、III族元素の窒化物生成管の吹き出し部の断面は、先端に向かうにしたがって小さくなっている。吹き出し部の断面が大きいと、 $\text{NH}_3$ ガスの一部がその内部に逆流し、 $\text{GaN}$ の析出が生じたり、また、III族ソースで $\text{NH}_3$ が汚染される。また、断面が小さいと、III族元素の窒化物の吹き出しが速度が速くなり、基板上でIII族とNの分布が不均一となり、成長膜厚のバラツキが大きくなる。これらの不都合を避けるために実験を重ねた結果、吹き出し部の断面を反応管の内部の断面の5〜30%と設定することで、膜厚、膜質の均一な窒化物結晶を得ることができた。

【0013】また、本発明の成長装置により、窒化物結晶を複数の基板上に同時に成長させるために、III族元素の窒化物生成管の吹き出し部を複数に分岐し、基板ホルダーに取り付けた多数枚の基板を吹き出し部に対向するように配置している。これにより多数枚の基板上に均一な窒化物結晶を成長することができる。また金属源を内部に有するIII族元素の窒化物生成管を複数設け、基板ホルダーに取り付けた多数枚の基板を前記III族元素の窒化物生成管の吹き出し部に対向して配置しても多数枚の基板上に均一な窒化物結晶を成長することができる。

【0014】本発明では、基板保持具及び基板覆いの材料として炭素材料、もしくは炭化ケイ素を被覆した耐熱性材料を用いている。これにより、基板保持部の裏面や基板の側面への析出を防止ことができ、結晶のクラック発生を抑制している。さらに気相成長装置を用い、結晶基板上に形成した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ( $1 \leq x \leq 1$ )の表

(4)

特開2001-181097

5

面の一部にマスクを設け、マスクの開口部から基板面に平行な横方向成長(ELO成長)を行うことを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の気相成長装置を説明する断面図である。模型反応管2には水素化物導入管3が取り付けられ、アンモニア等の窒素の水素化物がキャリアガス(水素、窒素等)とともに反応管内へ供給される。図1に示すように、水素化物導入管3の水素化物の導入口は、窒素の水素化物とガリウム化合物が混ざる混合領域から遠い位置に配置されている。ガリウム源ポート6を内部に設置したガリウム化合物生成管5が模型反応管2に取り付けられ、ガリウム化合物を生成する反応気体がキャリアガス(水素、窒素等)とともに反応気体導入管4からガリウム源ポート6に供給される。ガリウム源ポート6の模型反応管2の外側に第1の加熱手段7が設けられ、ガリウム化合物の生成に好適な温度750℃～950℃、好ましくは800℃～900℃でガリウム源ポートの加熱を行う。生成されたガリウム化合物は吹き出し部9から混合領域へ供給される。

【0016】吹き出し部9は、ガリウム化合物生成管5内の断面積は、吹き出し部に向けて漸減している。吹き出し部9の断面積は、模型反応管の内部の断面積の5～30%とすることが好ましい。ガリウム化合物生成管5内のガリウム源ポート6の下流側にはバッフル板8が設けられており、ガリウム化合物生成管5の吹き出し部9からアンモニアが逆流し、ガリウム源ポート6のガリウム金属と反応しないようにしている。またバッフル板8によりガリウム化合物の流出が一定となるように調整される。窒化ガリウムを成長させる基板11は基板ホルダー12に取り付けられ、吹き出し部9に対向して配置されている。基板ホルダー12は成長中に回転し、基板ホルダーの回転速度は、10rpm程度とすることが好ましい。模型反応管2内部の断面積に占める基板保持具21の面積の割合は、30～70%とし、より好ましくは40～60%である。

【0017】模型反応管のガリウム化合物生成管5の先端部から下流側の窒化ガリウム成長領域(混合領域)の外側には、アンモニア等の窒素源の活性化を促進し、ガリウム化合物との反応によって窒化ガリウムを成長させるための第2の加熱手段10が設けられており、第2の加熱手段によって、窒化ガリウム成長領域は850℃～1050℃に加熱される。窒化ガリウム成長領域で窒化ガリウムの成長反応に利用された気体の残余の部分は排出口13から外部へと排出される。

【0018】本発明の実施の形態では、水素化物導入管3の水素化物の導入口は、窒素の水素化物とガリウム化合物が混合する混合領域から遠い位置に配置されている。このため窒素の水素化物は反応管の上流側から反応管全体に拡散するようになる。また導入口をガリウム源

ポート6より上流に配置することで、ガリウム源ポートを加熱する第1の加熱手段7によって反応管の上流から加熱されることになり、窒素の水素化物の熱的な活性化がより促進される。これにより、水素化物導入管3の導入口を混合領域近傍に配置する気相成長装置と比較して、均一にかつ安定して窒素源を混合領域に供給することができる。水素化物導入管3の導入口の位置は、ガリウム源ポート6より手前としたが模型反応管2の端面でもよい。

【0019】さらに、窒化ガリウムを成長させる基板11は基板ホルダー12に取り付けられ、吹き出し部9に対向して配置されている。窒素の水素化物が反応管の上流側から反応管全体に拡散されており、基板を吹き出し部9に対向して配置することで、ガリウム化合物と窒素の水素化物との良好な混合が行われる。

【0020】基板ホルダー12は成長中に回転することで基板面内の均一な成長が可能になる。吹き出し部9は、ガリウム化合物生成管5内の断面積が次第に小さくなっており、周囲のアンモニア等の窒素源と充分に混合されるように配置されている。吹き出し部9の断面積は、模型反応管の内部の断面積の5～30%とすることが好ましく、これによりガリウム化合物とアンモニア等の窒素源との充分な混合領域を形成することができる。

【0021】窒化ガリウム成長領域では、窒化ガリウムの析出は基板上に限らず、反応器内部の窒化ガリウム成長領域にある管壁や内部部品上においても起こることが避けられない。ところが、模型反応管、および模型反応管の内部部品として一般に用いられている石英は、表面に窒化ガリウムが成長すると、窒化ガリウムの成長によって発生する応力によって割れることがあった。そこで、本発明の気相成長装置では、模型反応管の内面に内面保護管14を設けることで模型反応管の内面を保護し、反応管内壁への析出を防止している。また、内面保護管14を着脱可能にし窒化ガリウムの析出した内面保護管14と清浄な内面保護管を取り替えることで、気相成長装置の保守も簡便となる。

【0022】同様に、ガリウム化合物生成管の模型反応管内への吹き出し部9にも先端保護管15を取り付けることで、ガリウム化合物の吹き出し部9への直接的な析出を防止することができ、また先端保護管15の交換によって析出による吹き出し部9への影響を回避することができる。また、本発明の気相成長装置では、安定してガリウム化合物を生成するようにガリウム化合物生成具にも特徴を有している。

【0023】図2は、ガリウム化合物生成管内のガリウム源ポートを説明する図であり、図2(A)は、断面図であり、図2(B)は、ガリウム源ポートに設ける仕切り板を示す。ガリウム源ポート6には、金属ガリウム16が収容されており、加熱によって溶融状態となっている。ガリウム源ポート内には、仕切り板17が取り付け

(5)

特開2001-181097

7

られ溶融した金属ガリウムは、仕切り板17によって四方を囲まれた個々の領域内部で表面張力によって盛り上がった状態となっている。仕切り板17によって四方を囲むことで金属ガリウムの表面は、仕切り板17を設けない場合に比べて表面積を大きくすることができ、金属ガリウムと反応気体との反応をより促進できる。

【0024】また、仕切り板17は下部に連通部18を有しており、仕切り板に囲まれた各領域における金属ガリウムの溶融物の表面の高さを同じにでき、仕切り板に囲まれた領域の金属ガリウムの不均一化を防止することができる。また、ガリウム源ポート6の上部には、塩化水素等の反応気体導入管4を取り付けた蓋体19が設けられており、ガリウム源と反応気体との反応効率を高める役割を果たしている。

【0025】図3は、本発明の気相成長装置の基板ホルダーを説明する図であり、図3(A)は断面図、図3(B)は基板ホルダーを基板面から見た正面図である。基板ホルダー12は、回転軸20と、基板11を取り付ける基板保持具21から構成されている。基板保持具21は、回転軸20から着脱自在であり、基板11は基板保持具21において基板を周囲から保持し、基板の周囲を反応器中に露出させない基板覆い22によって取り付けられている。

【0026】本発明では、基板保持具21および基板覆い22を炭素材料、あるいは炭化ケイ素で被覆された炭素材料とすることで、基板11の側面や裏面に多結晶窒化ガリウムが析出するのを防止している。これにより基板裏面に析出した多結晶窒化ガリウムの応力に起因した結晶割れを防ぐことができ、結晶品質や歩留まりを向上することができる。

【0027】図4は、本発明の他の実施の形態を示すものであり、図1に示された気相成長装置とは反応管に接続される水素化物導入管の本数と取付位置が異なっている。図4は、反応管の端面方向から気相成長装置を見た図であり、反応管2の中央にガリウム化合物生成管5が設けられ、ガリウム源ポート中には反応気体導入管4がある。図4(A)はガリウム化合物生成管5の上下に2つの水素化物導入管3が結合された例であり、また、図4(B)では、円周上に4個の水素化物導入管3が結合された例である。このように、水素化物導入管3を均等に配置することによって反応管内の窒素源としての作用をする水素化物の濃度分布をより均一にすることができる。

【0028】図5は、本発明の気相成長装置の他の実施の形態を説明する断面図である。図5で示す装置は、図1に示す気相成長装置において、多数の基板が取り付け可能な基板保持具61を有する基板ホルダー12を用いている。さらに、ガリウム化合物生成管5の吹き出し部9を複数個設け、複数個の基板上への均一な単結晶成長を可能としている。基板ホルダー12と吹き出し部9の

8

構造および水素化物導入管の本数以外は、図1で示す装置と同様である。この装置構成では、複数枚の基板上に均一な窒化ガリウムを成長させることが可能となる。

【0029】図6は、図5の気相成長装置において、複数枚の基板を保持する基板ホルダーを説明する図である。図6(A)は基板ホルダーを基板面から見た正面図、図6(B)は断面図である。基板ホルダー12は、回転自在に反応器に取り付ける回転軸20と、基板11を取り付ける基板保持具61から構成されている。基板保持具61は、回転軸20から着脱自在であり、基板11は基板保持具61において基板を周囲から保持し、基板の周囲を反応器中に露出させない基板覆い22によって取り付けられている。各基板とガリウム化合物生成部の吹き出し部との対応関係を説明するために、複数個の先端保護管15の位置を破線で示す。

【0030】また、基板保持具61の中央部分には、複数個の貫通孔71が設けられており、大きな面積の基板保持具によって反応管内部の気体の流通が妨げられることを防止している。また、反応管内において、ガリウム化合物生成管は、一箇所に設けるものに限らず、複数個を設けることによって、反応管内部でのガリウム化合物の濃度をより均一なものとするすることができる。

【0031】図7は、本発明の窒化ガリウムの気相成長装置の他の例を説明する断面図である。図7で示す装置は図1に示す気相成長装置において、多数枚の基板が取り付け可能な基板保持具61を有する基板ホルダー12を用い、さらにガリウム化合物生成管81を4個設けた装置を示している。ガリウム化合物生成管81を円周上に均等に配置しており、それぞれのガリウム化合物生成管81の先端部には、吹き出し部9を設け、複数個の基板上に均一な単結晶の成長が可能とした装置であり、吹き出し部9の構造以外は、図1で示す装置と同様である。

【0032】図7に示した装置では、複数個のガリウム化合物生成管5が独立して設けられているので、図5の装置と比較して、それぞれのガリウム化合物生成管からのガリウム化合物の吹き出し量を均等化することができる。以上の説明では、横置き型の模型反応管について述べたが、反応管の形状は縦型のものであっても同様に適用することができる。

【0033】

【実施例】本発明の窒化物の気相成長装置は、周期律表第III族のアルミニウム、ガリウム、インジウム等の窒化物、あるいはこれらの混合物の製造に好適である。以下の説明では、一例として、窒化ガリウムの単結晶の製造について以下に実施例を示して説明する。

実施例1

図1に示したものと同様の、内径7.5mmの横型の石英反応管内部に、間隔が1cmの仕切りを設けたガリウム源ポートに800gの金属ガリウムを入れたガリウム化

(6)

特開2001-181097

9

合物生成部を設けた。加熱炉によって、ガリウム化合物生成部を750℃に加熱するとともに、成長領域を1000℃に加熱した。ガリウム化合物生成部には、反応気体導入管から塩化水素を水素をキャリアガスとして、それぞれ50ml/分、200ml/分で導入した。さらに、その外側の水素導入管からは水素を導入して、石英保護管を取り付けた内径20mmのガリウム化合物吹き出し管から、線速度5cm/秒で基板ホルダーに取り付けられた基板の中央付近に導入した。

【0034】一方、反応管の端部からは、塩化水素の導入方向と同一の方向へ、アンモニアを水素とともに導入した。混合領域に導入されるアンモニアを含む気体の線速度は1cm/秒であった。50.8mmの直径の(001)面サファイア基板上に膜厚1μmの窒化ガリウムを予め形成した基板の表面に、フォトリソグラフィによってストライプ状のシリカの幅3μmパターンを4μmの間隔で、窒化ガリウム結晶に対して<11-20>の方向に形成して、成長領域を分離した試料基板を、基板ホルダーに取り付けた。

【0035】基板保持具は、炭素製の基材上に、炭化ケイ素を100μmの厚さに被覆したものをを用い、開口部の大きさが45mmの基板ホルダーと同一の材料を用いた基板覆いで試料基板を取り付けた。また、基板ホルダーの反応管の内部の断面積に占める割合は、55%であった。また、反応管内部の成長領域から基板保持具までの間と、その下流部側には、内径62mmの石英製の内面保護管を設けた。アンモニア供給分圧を $4.9 \times 10^{-4}$  Pa ( $5 \times 10^{-4}$  at)、塩化水素分圧 $9.8 \times 10^{-5}$  Pa ( $1 \times 10^{-4}$  at)に調整するとともに、基板ホルダーを回転速度10ppmで回転させて試料基板上に3時間窒化ガリウムの成長を行った。得られた窒化ガリウム単結晶の膜厚は、300μmであり、試料基板の周辺部や裏面には、多結晶の析出は起こらず基板割れは生じなかった。また、膜厚の均一性は、±2%以内であり、表面の転位密度は $1 \times 10^7$  個/cm<sup>2</sup>であった。

【0036】

【発明の効果】本発明の窒化物の気相成長装置により、窒素の水素化合物の反応装置内における濃度を均一な分布とするとともに、金属ガリウムから生成するガリウム化合物の濃度も均一なものとして、単結晶の成長を高速度で均一なものとすることができた。また、反応管の内面に内面保護管を用いると共に、金属ガリウムから生成したガリウム化合物の吹き出し部にも先端保護管を設けたので、窒化ガリウムの異常成長による反応管の破損等の問題を防止することができる。さらに、窒化ガリウム単結晶を成長させる基板のホルダーとして炭素材料、もしくは炭化ケイ素を被覆した耐熱性材料を用いたので、基板ホルダーへの窒化ガリウムの析出量を小さくすることができる。

【図面の簡単な説明】

10

【図1】図1は、本発明の窒化ガリウムの気相成長装置を説明する断面図である。

【図2】図2は、ガリウム化合物生成部におけるガリウム源ポートを説明する図である。

【図3】図3は、本発明の気相成長装置の基板ホルダーを説明する図である。

【図4】図4は、気相成長装置の模型反応管への端面の水素化合物導入管の取付位置の一例を説明する図である。

【図5】図5は、本発明の窒化ガリウムの気相成長装置の他の例を説明する断面図である。

【図6】図6は、本発明の気相成長装置の複数個の基板を保持する基板ホルダーを説明する図である。

【図7】図7は、本発明の窒化ガリウムの気相成長装置の他の例を説明する図である。

【図8】図8は、従来の気相成長装置の例を説明する図である。

【符号の説明】

- 1…気相成長装置
- 2…模型反応管
- 3…水素化合物導入管
- 4…反応気体導入管
- 5…ガリウム化合物生成管
- 6…ガリウム源ポート
- 7…第1の加熱手段
- 8…パツフル板
- 9…吹き出し部
- 10…第2の加熱手段
- 11…基板
- 12…基板ホルダー
- 13…排出口
- 14…内面保護管
- 15…先端保護管
- 16…金属ガリウム
- 17…仕切り板
- 18…連通部
- 19…蓋体
- 20…回転軸
- 21…基板保持具
- 22…基板覆い
- 30…管壁
- 31…水素化合物導入管
- 41…反応気体導入管
- 51…ガリウム化合物生成管
- 61…基板保持具
- 71…貫通孔
- 81…気相成長装置
- 82…反応管
- 83…水素化合物導入管
- 84…反応気体導入管
- 85…ガリウム化合物生成管



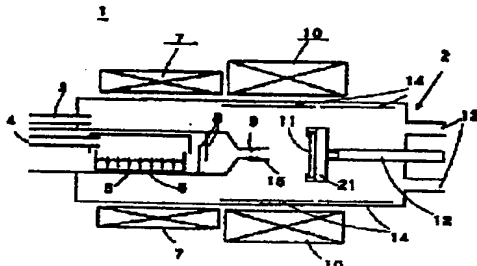
(7)

特開2001-181097

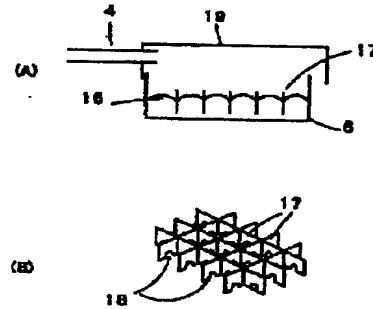
86...ガリウム源  
87...第1の加熱手段  
88...基板

89...基板ホルダー  
810...第2の加熱手段  
811...排気口

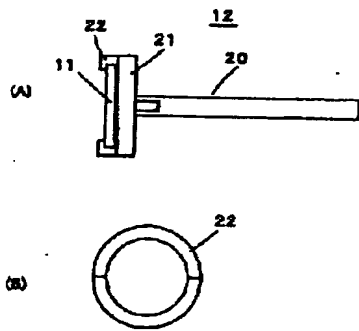
【図1】



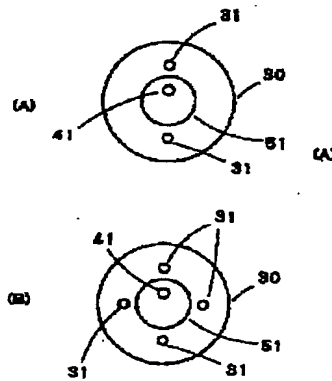
【図2】



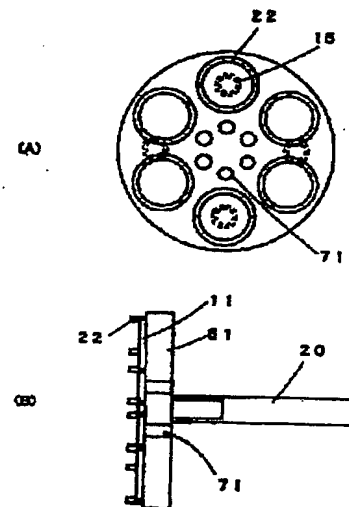
【図3】



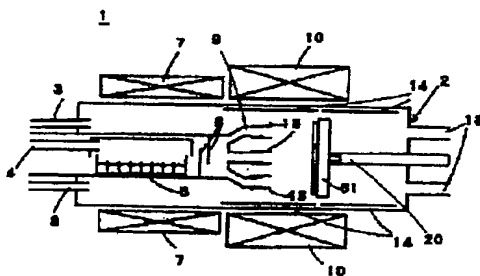
【図4】



【図6】



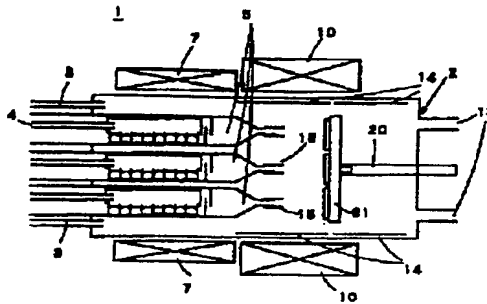
【図5】



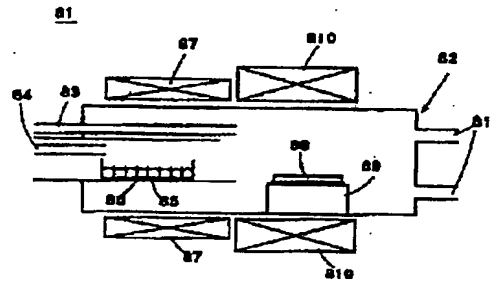
(8)

特開2001-181097

【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 黒田 尚孝  
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
 式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE16 DB06 DB11 EG03  
 EG04 EG22 TB03 TC01 TC19

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Hydride of nitrogen The coil which performs nitride crystal growth with the halogenide of an III group element, It is prepared hydride installation tubing which supplies the hydride of said nitrogen within a reaction, and within [ said ] a reaction. Above In the vapor growth equipment of the nitride which has the halogenide generation means of the III group element which generates the chloride of an III group element and is supplied within a reaction The open end within [ reaction ] said hydride installation tubing is described above. It arranges for the upstream from the blowdown section of the halogenide generation means of an III group element. And the substrate for nitride crystal growth held at the substrate electrode holder is described above. Vapor growth equipment of the nitride characterized by having arranged so that the blowdown section of the halogenide generation means of an III group element may be countered.

[Claim 2] Vapor growth equipment of the nitride according to claim 1 characterized by having arranged the open end of said hydride installation tubing from the heating means of the source of a metal to the end face of the upstream or a coil.

[Claim 3] Vapor growth equipment of the nitride according to claim 1 or 2 characterized by forming two or more said hydride installation tubing.

[Claim 4] Above The cross section of the blowdown section of the halogenide generation means of an III group element is claim 1 characterized by becoming small as it goes at a head thru/or vapor growth equipment of a nitride given in 3 at either.

[Claim 5] Vapor growth equipment of the nitride according to claim 4 characterized by making the cross section of said blowdown section into 5 - 30% of the cross section inside a coil.

[Claim 6] the above it branched to plurality and the blowdown section of the halogenide generation means of an III group element was attached in said substrate electrode holder -- many -- claim 1 characterized by having arranged several substrates so that said blowdown section may be countered thru/or vapor growth equipment of a nitride given in 5 at either.

[Claim 7] it has a source of a metal inside within [ said ] a reaction two or more halogenide generation means of an III group element were established, and it attached in said substrate electrode holder -- many -- claim 1 characterized by having arranged several substrates so that the blowdown section of the halogenide generation means of said III group element may be countered thru/or vapor growth equipment of a nitride given in 5 at either.

[Claim 8] Claim 1 characterized by forming the diaphragm which has free passage opening which molten metal opens for free passage while expanding the surface area of the metal of a melting condition to the source boat of a metal which held the source of a metal thru/or vapor growth equipment of a nitride given in 7 at either.

[Claim 9] Claim 1 characterized by a substrate holder and a substrate bonnet being a carbon material or the heat-resistant ingredient which covered silicon carbide thru/or vapor growth equipment of a nitride given in 8 at either.

[Claim 10] It is the hydride of nitrogen at least. Claim 1 which the halogenide of an III group element is

mixed and is characterized by forming the inner surface protecting tube in the wall of the coil heated thru/or vapor growth equipment of a nitride given in 9 at either.

[Claim 11] III Claim 1 characterized by attaching in the blowdown section of the halogenide generation means of a group element the head protecting tube which can be detached and attached freely thru/or vapor growth equipment of a nitride given in 10 at either.

[Claim 12]  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  formed on the crystal substrate at either of 11, there being no claim 1 and using the vapor growth equipment of the gallium nitride of a publication ( $1 \leq x \leq 1$ ) Vapor growth equipment of the nitride characterized by preparing a mask in surface [ a part of ], and performing longitudinal direction growth (ELO growth) parallel to a substrate side from opening of a mask.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the vapor growth equipment of a nitride, especially, it is a high speed, and this invention improves [ homogeneity ] thick-film growth of hundreds of micrometers vapor growth, and relates to the vapor growth equipment with which little crystal of a defect is obtained.

[0002]

[Description of the Prior Art] The nitride system group-III-V-semiconductor crystal has received attention from ultraviolet as the ingredient a green light emitting device and for laser components, and electron device lumber a high proof pressure and the charge for high frequency. Although it is desirable to use the single crystal of gallium nitride as a substrate when producing such device structures Since it is very difficult to form a bulk gallium nitride crystal from melt etc. like other compound semiconductor crystals like GaP and GaAs Using vapor growth, such as metal-organic chemical vapor deposition (MOVPE) and hydride vapor growth (HVPE), grow up beforehand a several micrometers - hundreds of micrometers gallium nitride crystal on hetero substrates, such as sapphire, and this is made into a substrate until now. The attempt which besides produces device structure has been made.

[0003] When substrates of a different kind, such as silicon on sapphire, are used, single crystal formation has the problem of being difficult, according to the difference of the lattice constant of silicon on sapphire and gallium nitride, and after forming AlN or a GaN low-temperature buffer layer on silicon on sapphire, two-step growth which grows gallium nitride at an elevated temperature is performed as one solution. However, when it originates in the difference of the lattice constant of silicon on sapphire and gallium nitride, and a coefficient of thermal expansion, many penetration rearrangements exist and the property of a light emitting device and dependability are raised, it is very important for the gallium nitride single crystal obtained to reduce dislocation density.

[0004] As an approach of reducing the dislocation density of a gallium nitride single crystal, these people have proposed the approach of obtaining the thing of high quality at high speed, by preparing the mask of a silicon dioxide in a part of front face of the gallium nitride single crystal formed with two-step growth, and performing ELO growth (epitaxial lateral overgrowth).

[0005] In ELO growth, the penetration rearrangement from a substrate becomes what bent along with the mask with the longitudinal direction growth on a mask, without spreading in an epitaxial layer. For this reason, if thick-film growth of the gallium nitride is carried out with ELO growth, the dislocation density of upside gallium nitride can decrease figures about triple [ 2-] as compared with lower gallium nitride, and can obtain little quality crystal of a lattice defect. HVPE with an especially large growth rate -- when ELO growth is performed by law, the gallium nitride crystal of high quality can be obtained by short time amount.

[0006] The vapor growth equipment using the conventional HVPE method is shown in drawing 8 . The gallium compound generation tubing 85 which generates a gallium compound by the reaction of the gas from the substrate electrode holder 89 which holds a substrate 88 in the coil 82 of vapor growth equipment 81, the hydride installation tubing 83 which introduces ammonia, and the introductory tubing

84 of a reaction gas, and the source 86 of a gallium is arranged, and the 1st heating means 87 which heats the source 86 of a gallium, and the 2nd heating means 810 which heats a substrate are arranged on the outside of a coil 82.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was not easy to perform single crystal growth excellent in homogeneity and repeatability on the substrate made into the object by the HVPE method. For example, it sets by the HVPE method and gallium nitride is  $\text{NH}_3 + \text{GaCl} \rightarrow \text{GaN} + \text{H}_2$  Although generated at the reaction which becomes  $+\text{HCl}$   $\text{NH}_3$   $\text{NH}_3$  which mixing with  $\text{GaCl}$  was not fully performed and was activated thermally When the growth rate of thickness was small when not supplied on the substrate, and distribution arose in growth equipment, there was a problem that the thickness of the gallium nitride obtained served as an ununiformity. moreover, HVPE -- with the vapor growth equipment of nitride crystals, such as gallium nitride by law, distribution within [ of the hydride of the nitrogen supplied as a gas ] a reaction becomes uneven, and it is generated further within a reaction There was a problem that efficient growth reaction did not occur by fluctuation of the amount of generation of the chloride of an III group element etc.

[0008] Since growth of a nitride generally took place besides the substrate into which a nitride is grown up, the coil and the substrate electrode holder might be damaged with the stress of a sludge. The nitride had an adverse effect on the flow of a raw material gas, when a deposit arose, and uniform growth was difficult for the diffuser of the supply pipe of a raw material gas. Moreover, since a deposit was produced also at the side face of a substrate, or the rear face of a substrate attaching part, the crack might be produced into the whole crystal which grew with the stress by the sludge. The object of this invention solves such a technical problem, and is to offer the vapor growth equipment of the nitride into which it is stabilized and the single crystal of a homogeneous nitride is grown up.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention is the hydride of nitrogen. The coil which performs nitride crystal growth by the chloride of an III group element, Hydride installation tubing which supplies the hydride of nitrogen within a reaction, and a reaction within the pipe The chloride of an III group element is generated and it supplies within a reaction. In the vapor growth equipment of the nitride which has chloride generation tubing of an III group element Inlet of hydride installation tubing Substrate for nitride crystal growth which has arranged for the upstream from the source of a metal in chloride generation tubing of an III group element, and was held at the substrate electrode holder It is characterized by having countered the blowdown section of chloride generation tubing of an III group element, and having arranged.

[0010] At this invention, it is the inlet of hydride installation tubing. By arranging for the upstream from the source of a metal in chloride generation tubing of an III group element, the hydride of a nitride comes to be spread in the whole coil. Activation of the hydride of nitrogen can be promoted from the upstream of a coil with a heating means to heat the source of a metal furthermore. In such a reaction within the pipe one, the substrate electrode holder which has a substrate for nitride crystal growth is described above. By countering the blowdown section of chloride generation tubing of an III group element, and arranging, mixing of the hydride of nitrogen and the chloride of an III group element becomes good, homogeneity improves, and it is the presentation ratio (stoichiometry) of a crystal. Crystallinity improves by being maintained.

[0011] The location of the inlet of hydride installation tubing is the hydride of nitrogen. It is possible that it is desirable that it is far from a mixing zone with the chloride of an III group element, it arranges for the upstream from the source of a metal, and it arranges from a heating means to the end face of the upstream or a coil. if it arranges for the upstream from the source of a metal at least -- a coil -- the whole can be diffused mostly and activation of the hydride of nitrogen can be further urged with the heating means of the source of a metal. By furthermore forming two or more hydride installation tubing, it becomes possible to make diffusion of the hydride of the nitrogen within a reaction equalize more.

[0012] Moreover, the cross section of the blowdown section of chloride generation tubing of an III group element is small as it goes at a head. It is  $\text{NH}_3$  when the cross section of the blowdown section is

large. A part of gas flows backwards to the interior, and it is III in that the deposit of GaN arises \*\*\*\*. It is  $\text{NH}_3$  with the group source. It is polluted. Moreover, if the cross section is small, the blowdown of the chloride of an III group element becomes quick, and a rate is III on a substrate. Distribution of a group and N becomes uneven and the variation in growth thickness becomes large. In order to avoid such inconvenience, as a result of repeating an experiment, the uniform nitride crystal of thickness and membraneous quality was able to be obtained by setting up the cross section of the blowdown section with 5 - 30% of the cross section inside a coil.

[0013] in order [ moreover, ] to grow up a nitride crystal simultaneously on two or more substrates with the growth equipment of this invention -- III it branched to plurality and the blowdown section of chloride generation tubing of a group element was attached in the substrate electrode holder -- many -- several substrates are arranged so that the blowdown section may be countered. thereby -- many -- a uniform nitride crystal can be grown up on several substrates. moreover, III which has a source of a metal inside two or more chloride generation tubing of a group element was formed, and was attached in the substrate electrode holder -- many -- several substrates -- said III even if it counters the blowdown section of chloride generation tubing of a group element and arranges -- many -- a uniform nitride crystal can be grown up on several substrates.

[0014] In this invention, the carbon material or the heat-resistant ingredient which covered silicon carbide is used as an ingredient of a substrate holder and a substrate bonnet. Thereby, the deposit to the rear face of a substrate attaching part or the side face of a substrate could be prevented, and the crack initiation of a crystal is controlled. Furthermore, it formed on the crystal substrate using vapor growth equipment. A mask is prepared in a part of front face of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $1 \leq x \leq 1$ ), and it is characterized by performing longitudinal direction growth (ELO growth) parallel to a substrate side from opening of a mask.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is a sectional view explaining the vapor growth equipment of this invention. The hydride installation tubing 3 is attached in the horizontal-type coil 2, and the hydride of nitrogen, such as ammonia, is supplied to a reaction within the pipe one with carrier gas (hydrogen, nitrogen, etc.). As shown in drawing 1, the inlet of the hydride of the hydride installation tubing 3 is arranged in the location distant from the mixing zone where the hydride and gallium compound of nitrogen are mixed. The gallium compound generation tubing 5 which installed the source boat 6 of a gallium in the interior is attached in the horizontal-type coil 2, and the reaction gas which generates a gallium compound is supplied to the source boat 6 of a gallium from the reaction gas installation tubing 4 with carrier gas (hydrogen, nitrogen, etc.). The 1st heating means 7 is formed in the outside of the horizontal-type coil 2 of the source board 6 of a gallium, and the source boat of a gallium is preferably heated at 800 degrees C - 900 degrees C the suitable temperature of 750 degrees C - 950 degrees C for generation of a gallium compound. The generated gallium compound is supplied to a mixing zone from the blowdown section 9.

[0016] The blowdown section 9 is dwindling the cross section in the gallium compound generation tubing 5 towards the blowdown section. As for the cross section of the blowdown section 9, it is desirable to carry out to 5 - 30% of the cross section inside a horizontal-type coil. The baffle plate 8 is formed in the downstream of the source boat 6 of a gallium in the gallium compound generation tubing 5, ammonia flows backwards from the blowdown section 9 of the gallium compound generation tubing 5, and he is trying not to react with the gallium metal of the source boat 6 of a gallium. Moreover, it is adjusted so that runoff of a gallium compound may become fixed with a baffle plate 8. The substrate 11 into which gallium nitride is grown up is attached in the substrate electrode holder 12, counters the blowdown section 9 and is arranged. The substrate electrode holder 12 rotates during growth, and, as for the rotational speed of a substrate electrode holder, considering as 10rpm extent is desirable. The rate of the area of the substrate holder 21 occupied to the cross section of the horizontal-type coil 2 interior is made into 30 - 70%, and is 40 - 60% more preferably.

[0017] In the exterior of the gallium nitride growth field (mixing zone) of the downstream, activation of nitrogen sources, such as ammonia, is promoted from the point of the gallium compound generation

tubing 5 of a horizontal-type coil, the 2nd heating means 10 for growing up gallium nitride by the reaction with a gallium compound is established, and a gallium nitride growth field is heated by 850 degrees C - 1050 degrees C with the 2nd heating means. The part of the remainder of the gas used for the growth reaction of gallium nitride in the gallium nitride growth field is discharged from an exhaust port 13 outside.

[0018] With the gestalt of operation of this invention, the inlet of the hydride of the hydride installation tubing 3 is arranged in the location distant from the mixing zone which the hydride and gallium compound of nitrogen mix. For this reason, it comes to diffuse the hydride of nitrogen in the whole coil from the upstream of a coil. Moreover, by arranging an inlet for the upstream from the source boat 6 of a gallium, by the 1st heating means 7 which heats the source boat of a gallium, it will be heated from the upstream of a coil and thermal activation of the hydride of nitrogen is promoted more. Thereby, as compared with the vapor growth equipment which arranges the inlet of the hydride installation tubing 3 near the mixing zone, it is stabilized uniformly and a nitrogen source can be supplied to a mixing zone. Although the location of the inlet of the hydride installation tubing 3 was made into this side from the source boat 6 of a gallium, the end face of the horizontal-type coil 2 is sufficient as it.

[0019] Furthermore, the substrate 11 into which gallium nitride is grown up is attached in the substrate electrode holder 12, counters the blowdown section 9 and is arranged. The hydride of nitrogen is spread in the whole coil from the upstream of a coil, and good mixing with a gallium compound and the hydride of nitrogen is performed by countering the blowdown section 9 and arranging a substrate.

[0020] The uniform growth within a substrate side is attained because the substrate electrode holder 12 rotates during growth. The cross section in the gallium compound generation tubing 5 is becoming small gradually, and the blowdown section 9 is arranged so that it may fully be mixed with nitrogen sources, such as surrounding ammonia. As for the cross section of the blowdown section 9, it is desirable to carry out to 5 - 30% of the cross section inside a horizontal-type coil, and, thereby, sufficient mixing zone of a gallium compound and nitrogen sources, such as ammonia, can be formed.

[0021] In a gallium nitride growth field, it is not avoided that a deposit of gallium nitride takes place on the tube wall in the gallium nitride growth field not only a substrate top but inside a reactor or internal components. However, the quartz generally used as internal components of a horizontal-type coil and a horizontal-type coil might break with the stress generated with growth of gallium nitride, when gallium nitride grew up to be a front face. So, with the vapor growth equipment of this invention, the inner surface of a horizontal-type coil was protected by forming the inner surface protecting tube 14 in the inner surface of a horizontal-type coil, and the deposit to the wall of a reaction is prevented. Moreover, maintenance of vapor growth equipment also becomes simple by exchanging the inner surface protecting tube 14 with which the inner surface protecting tube 14 was made removable, and gallium nitride deposited, and the pure inner surface protecting tube.

[0022] Similarly, by attaching the head protecting tube 15 also in the blowdown section 9 within [ a horizontal-type reaction ] gallium compound generation tubing, the direct deposit to the blowdown section 9 of a gallium compound can be prevented, and the effect on the blowdown section 9 by deposit can be avoided by exchange of the head protecting tube 15. Moreover, with the vapor growth equipment of this invention, it has the description also in the gallium compound generation implement so that it may be stabilized and a gallium compound may be generated.

[0023] Drawing 2 is drawing explaining the source boat of a gallium in gallium compound generation tubing, drawing 2 (A) is a sectional view and drawing 2 (B) shows the diaphragm formed in the source boat of a gallium. The metal gallium 16 is held in the source boat 6 of a gallium, and it is in the melting condition with heating. In the source boat of a gallium, the metal gallium which the diaphragm 17 was attached and was fused is in the condition of having risen with surface tension inside the field of each which had the four way type surrounded by the diaphragm 17. With a diaphragm 17, by surrounding a four way type, the front face of a metal gallium can enlarge surface area compared with the case where a diaphragm 17 is not formed, and can promote the reaction of a metal gallium and a reaction gas more.

[0024] Moreover, the diaphragm 17 has the free passage section 18 in the lower part, can make the same the height of the front face of the melt of the metal gallium in each field surrounded by the diaphragm,



and can prevent ununiformity-ization of the metal gallium of the field surrounded by the diaphragm. Moreover, the lid 19 furnished with the reaction gas installation tubing 4, such as a hydrogen chloride, is formed in the upper part of the source boat 6 of a gallium, and the role which raises the reaction effectiveness of the source of a gallium and a reaction gas is played.

[0025] Drawing 3 is drawing explaining the substrate electrode holder of the vapor growth equipment of this invention, and it is the front view with which drawing 3 (A) looked at the sectional view, and drawing 3 (B) looked at the substrate electrode holder from the substrate side. The substrate electrode holder 12 consists of a revolving shaft 20 and a substrate holder 21 furnished with a substrate 11. The substrate holder 21 can be freely detached and attached from a revolving shaft 20, and a substrate 11 holds a substrate from a perimeter in the substrate holder 21, and is attached by the substrate bonnet 22 which does not expose the perimeter of a substrate into a reactor.

[0026] By this invention, it has prevented that polycrystal gallium nitride deposits at the side face and rear face of a substrate 11 by using the substrate holder 21 and the substrate bonnet 22 as a carbon material or the carbon material covered with silicon carbide. The crystal crack resulting from the stress of the polycrystal gallium nitride which deposited at the substrate rear face by this can be prevented, and crystal quality and the yield can be improved.

[0027] The number and attaching position of hydride installation tubing connected to a coil differ from the vapor growth equipment which drawing 4 shows the gestalt of other operations of this invention, and was shown in drawing 1. Drawing 4 is drawing which looked at [ of the coil ] vapor growth equipment from the end face, the gallium compound generation implement 5 is formed in the center of a coil 2, and the reaction gas installation tubing 4 is in the source boat of a gallium. Drawing 4 (A) is the example of the gallium compound generation tubing 5 with which two hydride installation tubing 3 was combined up and down, and is the example by which four hydride installation tubing 3 was combined on the periphery in drawing 4 (B). Thus, concentration distribution of the hydride which carries out the operation as a nitrogen source within a reaction can be made more into homogeneity by arranging the hydride installation tubing 3 uniformly.

[0028] Drawing 5 is a sectional view explaining the gestalt of other operations of the vapor growth equipment of this invention. In the vapor growth equipment shown in drawing 1, the substrate electrode holder 12 which has the substrate holder 61 which can attach many substrates is used for the equipment shown by drawing 5. Furthermore, two or more blowdown sections 9 of the gallium compound generation tubing 5 are formed, and uniform single crystal growth of a up to [ two or more substrates ] is enabled. Except the structure of the substrate electrode holder 12 and the blowdown section 9, and the number of hydride installation tubing, it is the same as that of the equipment shown by drawing 1. In this equipment configuration, it becomes possible to grow up uniform gallium nitride on two or more substrates.

[0029] Drawing 6 is drawing explaining the substrate electrode holder holding two or more substrates in the vapor growth equipment of drawing 5. The front view and drawing 6 (B) as which drawing 6 (A) regarded the substrate electrode holder from the substrate side are a sectional view. The substrate electrode holder 12 consists of a revolving shaft 20 attached in a reactor free [ a revolution ], and a substrate holder 61 furnished with a substrate 11. The substrate holder 61 can be freely detached and attached from a revolving shaft 20, and a substrate 11 holds a substrate from a perimeter in the substrate holder 61, and is attached by the substrate bonnet 22 which does not expose the perimeter of a substrate into a reactor. In order to explain the response relation between each substrate and the blowdown section of the gallium compound generation section, a broken line shows the location of two or more head protecting tubes 15.

[0030] Moreover, two or more breakthroughs 71 are formed in a part for the center section of the substrate holder 61, and it has prevented that the negotiation of the gas of the section of a reaction bars with the substrate holder of a big area. Moreover, in a reaction within the pipe one, gallium compound generation tubing can make more uniform concentration of the gallium compound in the section of a reaction by preparing what [ not only ] is prepared in one place but plurality.

[0031] Drawing 7 is a sectional view explaining other examples of the vapor growth equipment of the

gallium nitride of this invention. the vapor growth equipment which shows the equipment shown by drawing 7 to drawing 1 -- setting -- many -- the equipment which formed four gallium compound generation tubing 81 further is shown using the substrate electrode holder 12 which has the substrate holder 61 which can attach several substrates. It is equipment whose growth of a uniform single crystal arranged the gallium compound generation tubing 81 uniformly on the periphery, and formed the blowdown section 9 in the point of each gallium compound generation tubing 81, and was enabled on two or more substrates, and is the same as that of the equipment shown by drawing 1 except the structure of the blowdown section 9.

[0032] With the equipment shown in drawing 7 , since two or more gallium compound generation tubing 5 is formed independently, as compared with the equipment of drawing 5 , the amount of blowdown of the gallium compound from each gallium compound generation tubing can be equated. In the above explanation, although the horizontal-type coil of every width was described, even if the configuration of a coil is the thing of a vertical mold, it is applicable similarly.

[0033]

[Example] the vapor growth equipment of the nitride of this invention -- the [ periodic-table ] -- it is suitable for manufacture of nitrides, such as an III group's aluminum, a gallium, and an indium, or such mixture. As an example, an example is shown below and the following explanation explains manufacture of the single crystal of gallium nitride to it.

The gallium compound generation section which put the 800g metal gallium into the source boat of a gallium which prepared the partition whose spacing is 1cm in the same section of a quartz reaction of a horizontal type with a bore of 75mm as what was shown in example 1 drawing 1 was prepared. With the heating furnace, while heating the gallium compound generation section at 750 degrees C, the growth field was heated at 1000 degrees C. Reaction gas installation tubing to the hydrogen chloride was introduced into the gallium compound generation section by part for part 200ml/for 50ml/by making hydrogen into carrier gas, respectively. Furthermore, hydrogen was introduced from hydrogen installation tubing of the outside, and it introduced near the center of the substrate attached in the substrate electrode holder with the linear velocity of 5cm/second from the gallium compound blow-off pipe with a bore of 20mm which attached the quartz protecting tube.

[0034] On the other hand, from the edge of a coil, ammonia was introduced with hydrogen in the same direction as the introductory direction of a hydrogen chloride. The linear velocity of the gas containing the ammonia introduced into a mixing zone was 1cm/second. On the front face of the substrate which formed gallium nitride of 1 micrometer of thickness beforehand on the 50.8mm field (0001) silicon on sapphire of a diameter, with photolithography, width-of-face a pattern of 3 micrometers of a stripe-like silica was formed in the direction of <11-20> to the gallium nitride crystal at intervals of 4 micrometers, and the sample substrate which separated the growth field was attached in the substrate electrode holder.

[0035] The substrate holder attached the sample substrate on the base material made from carbon using what covered silicon carbide in thickness of 100 micrometers with the substrate bonnet using the same ingredient as the substrate electrode holder whose magnitude of opening is 45mm. Moreover, the percentage of occupying to the cross section inside the coil of a substrate electrode holder was 55%. Moreover, the inner surface protecting tube with a bore of 62mm made from a quartz was formed from the growth field of the section of a reaction before a substrate holder, and in the downstream side. While adjusting the ammonia supply partial pressure to  $4.9 \times 10^4 \text{ Pa}$  ( $5 \times 10^{-1} \text{ at}$ ) and the hydrogen chloride partial pressure of  $9.8 \times 10^2 \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-2} \text{ at}$ ), the substrate electrode holder was rotated with the rotational speed of 10 ppm, and gallium nitride was grown up on the sample substrate for 3 hours. The thickness of the obtained gallium nitride single crystal was 300 micrometers, the deposit of polycrystal did not take place to the periphery or rear face of a sample substrate, and the substrate crack was not produced at them. moreover, the homogeneity of thickness -- less than \*\*2% -- it is -- surface dislocation density --  $1 \times 10^7$  An individual /  $\text{cm}^2$  it was .

[0036]

[Effect of the Invention] With the vapor growth equipment of the nitride of this invention, while

considering concentration in the reactor of the hydride of nitrogen as uniform distribution, growth of a single crystal was able to be made uniform at high speed as what also has the uniform concentration of the gallium compound generated from a metal gallium. Moreover, since the head protecting tube was formed also in the blowdown section of the gallium compound generated from the metal gallium while using the inner surface protecting tube for the inner surface of a coil, problems, such as breakage of the coil by abnormality growth of gallium nitride, can be prevented. Furthermore, since the carbon material or the heat-resistant ingredient which covered silicon carbide was used as an electrode holder of the substrate into which a gallium nitride single crystal is grown up, the amount of deposits of the gallium nitride to a substrate electrode holder can be made small.

---

[Translation done.]

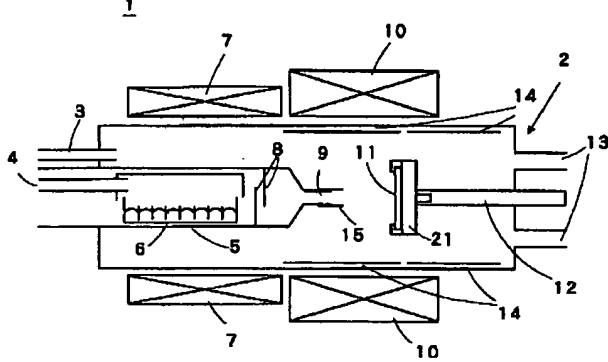
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

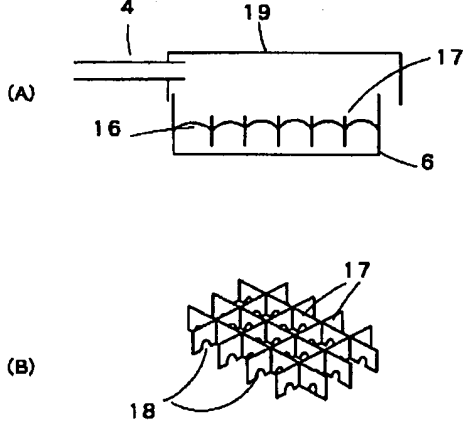
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

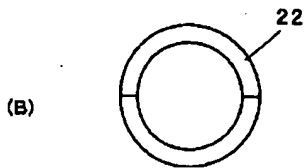
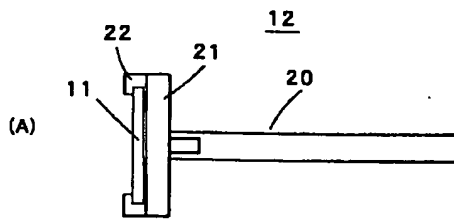
[Drawing 1]



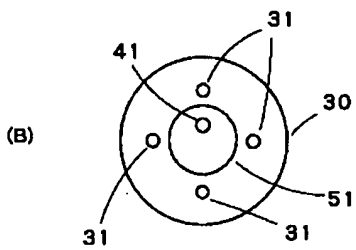
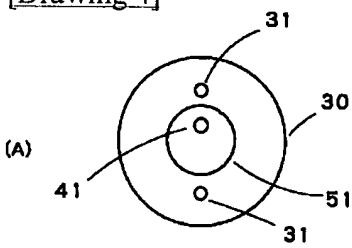
[Drawing 2]



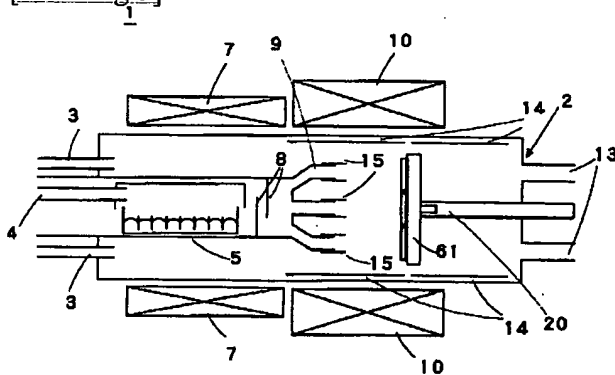
[Drawing 3]



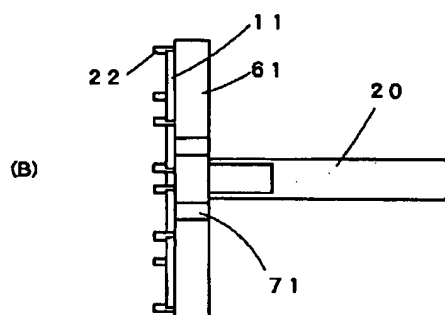
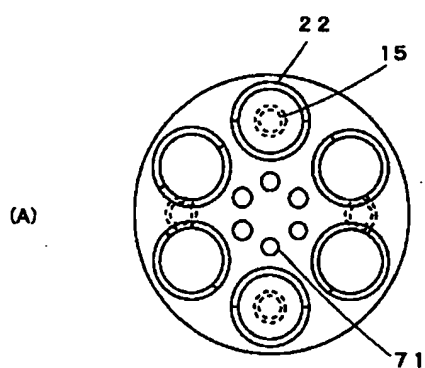
[Drawing 4]



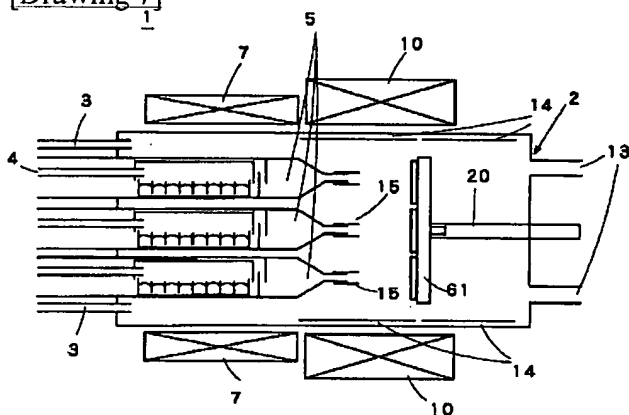
[Drawing 5]



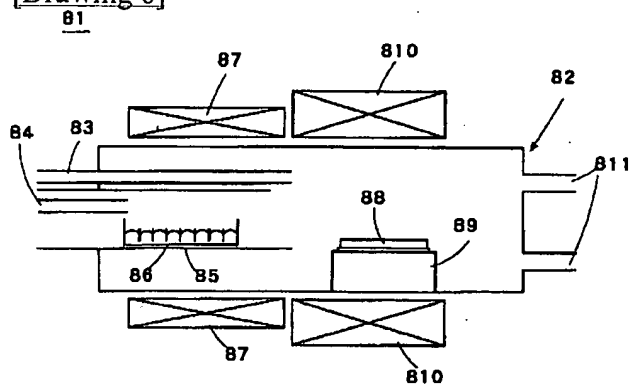
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Translation done.]